

8

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. Oktober 2003 (09.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/083004 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09J 151/00**,
C08G 18/08, 18/42, C08L 51/00, C09D 151/08, C08F
283/00, C08G 18/12, 18/66, C08L 51/08, C09D 175/14,
C08F 290/14, C08G 18/67, C09D 151/00, C09J 151/08,
C08G 18/48

68309 Mannheim (DE). **DEUTRICH, Susanne** [DE/DE];
An der alten Kirche 14, 48165 Münster (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02853

(74) Anwalt: **KLUIN, Jörg, Eden**; Lintorfer Str. 10, 40878
Ratingen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. März 2003 (19.03.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität:
102 13 970.9 28. März 2002 (28.03.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRIMARY AQUEOUS DISPERSION HARDENED BY ACTINIC RADIATION, METHOD FOR PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: MIT AKTINISCHER STRAHLUNG HÄRTBARE, WÄSSRIGE PRIMÄRDISPERSIONEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

WO 03/083004 A1

(57) Abstract: Primary aqueous dispersion hardened by actinic radiation, comprising liquid and/or solid, emulsified and/or dispersed polymer particles with a Z-average mean particle size of ≤ 500 nm, which may be produced by polyaddition in a micro- and/or mini-emulsion with at least: (A) at least one polyisocyanate, (B) at least one polyol and (C) at least one compound with at least one functional group reactive with isocyanate groups and at least one reactive functional group having at least one bond which may be activated by actinic radiation. The invention further relates to a method for production and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Mit aktinischer Strahlung härtbare, wässrige Primärdispersion, enthaltend flüssige und/oder feste, emulgierte und/oder dispergierte Polymerpartikel eines z-mittleren Teilchendurchmessers ≤ 500 nm, herstellbar durch Polyaddition in einer Mikro- und/oder Miniemulsion von zumindest (A) mindestens einem Polyisocyanat, (B) mindestens einem Polyol und (C) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mit mindestens einer reaktiven funktionellen Gruppe, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung; Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

MIT AKTINISCHER STRAHLUNG HÄRTBARE, WÄSSRIGE PRIMAERDISPERSIONEN, VERFAHREN ZU
IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, mit aktinischer Strahlung härtbare,
5 wässrige Primärdispersionen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung
ein neues Verfahren zur Herstellung von mit aktinischer Strahlung
härtbaren, wässrigen Primärdispersionen. Des weiteren betrifft die
vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, mit aktinischer
Strahlung härtbaren, wässrigen Primärdispersionen als
10 Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen oder zur
Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Dichtungsmassen,
Folien und Formteilen.

Mit aktinischer Strahlung härtbare, wässrige Sekundärdispersionen sind
15 bekannt. Sie werden in üblicher und bekannter Weise durch Polyaddition
von Diisocyanaten sowie gegebenenfalls Polyisocyanaten, Verbindungen
mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Gruppen und Verbindungen mit
mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe und mindestens einer
reaktiven funktionellen Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer
20 Strahlung aktivierbaren Bindung in organischen Lösemitteln hergestellt.
Die resultierende organische Lösung der mit aktinischer Strahlung
härtbaren Polyurethane wird in einem wässrige Medium dispergiert,
wodurch die Sekundärdispersion resultiert (vgl. beispielsweise die
Patentanmeldungen EP 0 401 565 A 1, EP 0 522 420 A 1, EP 0 522 419 A
25 2, EP 0 755 946 A 1, EP 0 608 021 A 1, EP 0 708 788 A 1, EP 0 730 613
A 1, DE 199 14 896 A 1, DE 199 53 446 A 1 oder DE 199 53 203 A 1).

Nachteilig hierbei ist, dass die Sekundärdispersionen vergleichsweise
große Mengen an organischen Lösemitteln enthalten, die durch
30 Destillation oder azeotrope Destillation entfernt werden müssen, wenn die
Sekundärdispersionen im wesentlichen oder völlig von organischen

Lösemitteln frei sein sollen. Dies stellt aber einen erheblichen zusätzlichen verfahrenstechnischen Aufwand dar. Außerdem müssen die mit aktinischer Strahlung härtbaren Polyurethane kationische oder anionische und/oder nichtionische hydrophile Gruppen enthalten, damit sie selbstdispergierende Eigenschaften aufweisen. Solche Gruppen können aber die Wasserbeständigkeit der Polyurethanfilme verringern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine neue, mit aktinischer Strahlung härtbare, wässrige Primärdispersion bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweist, sondern die sich in einfacher Weise herstellen lässt und im wesentlichen oder völlig frei von organischen Lösemitteln und lagerstabil ist. Die neue, mit aktinischer Strahlung härtbare, wässrige Primärdispersion soll als Beschichtungsstoff, Klebstoff und Dichtungsmasse verwendbar sein. Außerdem soll sie sich sehr gut zur Herstellung von mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen eignen. Nicht zuletzt soll sie auch sehr gut für die Herstellung von Folien und Formteilen geeignet sein.

Demgemäß wurde die neue, mit aktinischer Strahlung härtbare, wässrige Primärdispersion gefunden, enthaltend flüssige und/oder feste, emulgierte und/oder dispergierte Polymerpartikel eines z-mittleren Teilchendurchmessers ≤ 500 nm, herstellbar durch Polyaddition in einer Mikro- und/oder Miniemulsion von zumindest 25

(A) mindestens einem Polyisocyanat,

(B) mindestens einem Polyol und

(C) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mit mindestens einer

reaktiven funktionellen Gruppe, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung.

Im Folgenden wird die neue, mit aktinischer Strahlung härtbare, wässrige
5 Primärdispersion als »erfindungsgemäße Primärdispersion« bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von mit aktinischer Strahlung härtbaren, wässrigen Primärdispersionen, enthaltend flüssige und/oder feste, emulgierte und/oder dispergierte Polymerpartikel eines z-
10 mittleren Teilchendurchmessers ≤ 500 nm, gefunden, bei dem man

(1) eine Mikro- oder Miniemulsion aus zumindest

- (A) mindestens einem Polyisocyanat,
15
- (B) mindestens einem Polyol und
- (C) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mit mindestens einer reaktiven funktionellen Gruppe, enthaltend mindestens
20 eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung,

herstellt und

25 (2) durch Polyaddition polymerisiert.

Im Folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von mit aktinischer Strahlung härtbaren, wässrigen Primärdispersionen als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrundelag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Primärdispersion und mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte.

5 Insbesondere war es überraschend, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens Primärdispersionen erhalten wurden, die weitgehend oder völlig frei von organischen Lösemitteln waren. Außerdem war es überraschend, dass die erfindungsgemäße Primärdispersion sich feinteilig dispergieren ließ und völlig lagerstabil war, obwohl die

10 Polymerpartikel keine oder nur eine geringe Anzahl von ionischen oder nicht-ionischen hydrophilen Gruppen enthielt. Nicht zuletzt war es überraschend, dass die erfindungsgemäße Primärdispersion außerordentlich breit anwendbar war. So konnte sie direkt als Beschichtungsstoff, Klebstoff und Dichtungsmasse verwendet werden.

15 Des Weiteren eignete sie sich hervorragend für die Herstellung von mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen und für die Herstellung von Folien und Formteilen. Die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und

20 Dichtungsmassen hergestellten Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen sowie die Folien und Formteile wiesen hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften auf. Insbesondere wiesen sie eine sehr hohe Wasserbeständigkeit auf.

25 Hier und im Folgenden ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie sichtbares Licht, UV-Strahlung und Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, zu verstehen.

Die Härtung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen mit Hitze und aktinischer Strahlung wird von der Fachwelt auch als Dual-Cure bezeichnet.

5 Mikro- und Miniemulsionen sind Dispersionen oder Emulsionen aus Wasser, einer Ölphase und einer oder mehreren oberflächenaktiven Substanzen, die eine Tröpfchengröße von 5 bis 50 nm (Mikroemulsionen) oder von 50 bis 500 nm (Miniemulsionen) aufweisen. Dabei gelten Mikroemulsionen als thermodynamisch stabil, wogegen die

10 Miniemulsionen als metastabil angesehen werden (vgl. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, Editoren. P. A. Lovell und Mohamed S. El-Aasser, John Wiley and Sons, Chichester, New York, Weinheim, 1997, Seiten 700 und folgende; Mohamed S. El-Aasser, Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology, 30th Annual

15 Short Course, Volume 3, June 7-11, 1999, Emulsion Polymers Institute, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, U.S.A.).

Die erfindungsgemäße Primärdispersion weist eine z-mittlere Teilchengröße von ≤ 500 nm, vorzugsweise ≤ 400 nm auf. Sie kann

20 beispielsweise in üblicher und bekannter Weise mittels der Photonенkorrelationsspektroskopie nach dem Prinzip der dynamischen, quasielastischen Lichtstreuung bestimmt werden. Hierfür können beispielsweise ein Coulter N4 Plus Particle Analyzer der Firma Coulter Scientific Instruments oder ein PCS Malvern Zetasizer 1000 benutzt

25 werden. Üblicherweise wird die Messung an einer wäßrigen Emulsion, welche 0,01 Gew.-% der emulgierten Polymerpartikel enthält, durchgeführt. Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Primärdispersion eine z-mittlere Teilchengröße von ≥ 50 nm auf. Insbesondere liegt sie zwischen 100 und 350 nm.

Die erfindungsgemäße Primärdispersion kann eine monomodale oder multimodale, insbesondere bimodale, Teilchengrößenverteilung aufweisen. Im Falle einer bimodalen Teilchengrößenverteilung können 0,1 bis 80 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 50 Gew.-%, der Polymerpartikel eine 5 Teilchengröße, bestimmt mit einer analytischen Ultrazentrifuge, von 20 bis 500 nm, insbesondere 50 bis 300 nm, haben. 20 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 50 bis 99 Gew.-%, der Polymerpartikel können eine Teilchengröße von 200 bis 1.500 nm, insbesondere 300 bis 900 nm, haben, wobei sich die Teilchengrößen um mindestens 50 nm, 10 insbesondere um mindestens 100 nm, ganz besonders bevorzugt um mindestens 200 nm unterscheiden. Hinsichtlich der Messmethode wird ergänzend auf die Zeilen 5 bis 9, der Seite 6 der deutschen Patentanmeldung DE 196 28 142 A 1 verwiesen.

15 Der Festkörpergehalt der erfindungsgemäßen Primärdispersion kann sehr breit variieren und richtet sich nach der Dispergierbarkeit der Polymerpartikel und den Erfordernissen des jeweiligen Verwendungszwecks. Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt bei 20 bis 70, bevorzugt 25 bis 65, besonders bevorzugt 30 bis 60 und insbesondere 20 35 bis 55 Gew.-%.

Die erfindungsgemäße Dispersion ist herstellbar durch Polyaddition von zumindest

25 (A) mindestens einem, insbesondere einem, Polyisocyanat,

(B) mindestens einem, insbesondere einem, Polyol und

(C) mindestens einer, insbesondere einer, Verbindung mit mindestens einer, insbesondere einer, isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe 30 und mit mindestens einer, insbesondere einer, reaktiven

funktionellen Gruppe, enthaltend mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung

in einer Mini- oder Mikroemulsion, vorzugsweise in einer Miniemulsion.

5

Die Miniemulsion, enthaltend die Ausgangsverbindungen (A), (B) und (C), ist herstellbar, in dem man die Mischung der Ausgangsprodukte homogenisiert und in einem wässrigen Medium in einem hohen Scherfeld emulgiert. Beispiele geeigneter Vorrichtungen und Verfahren werden in den Patentschriften DE 196 28 142 A 1, Seite 5, Zeilen 1 bis 30, DE 196 28 143 A 1, Seite 7, Zeilen 30 bis 58, oder EP 0 401 565 A 1, Zeilen 27 bis 51, beschrieben. Vorzugswise werden das Vermischen, Homogenisieren und Emulgieren der Ausgangsprodukte unter Ausschluss von aktinischer Strahlung durchgeführt.

10 15

Das wässrige Medium oder die wässrige Phase kann Zusatzstoffe, wie übliche und bekannte Dispergierhilfsmittel oder Emulgatoren, Schutzkolloide und/oder Entschäumer, enthalten.

20 Vorzugsweise wird die Polyaddition bzw. das erfindungsgemäße Verfahren in der Gegenwart von Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden durchgeführt. Beispiele geeigneter Emulgatoren und/oder Schutzkolloide sowie die Mengen, in denen sie vorteilhafterweise angewandt werden, gehen aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 28 142 A1, Seite 3, 25 Zeilen 8 bis 48, hervor.

Außerdem können auch noch hydrophobe Verbindungen zugegen sein. Diese hydrophoben Verbindungen werden von der Fachwelt auch als Costabilisatoren bezeichnet.

30

Bei den hydrophoben Verbindungen handelt sich um wasserunlösliche niedermolekulare, oligomere oder polymere Substanzen.

Beispiele geeigneter hydrophober Verbindungen sind übliche und
5 bekannte Vernetzungsmittel, wie Aminoplastharze; blockierte Polyisocyanate, oder Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, Ester von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweisenden alpha,beta-monoolefinisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkoholen mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; Ester von Vinyl- und/oder Allylalkohol mit 12 bis 30 Kohlenstoffatome im
10 Molekül aufweisenden Alkanmonocarbon-, -sulfon- und/oder -phosphonsäuren; Amide von 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisenden alpha,beta-monoolefinisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylaminen mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; Makromomere auf der Basis olefinisch ungesättigter Verbindungen mit im statistischen Mittel
15 mindestens einer, insbesondere endständigen, olefinisch ungesättigten Gruppe im Molekül; Polysiloxanmakromonomere mit im statistischen Mittel mindestens einer, insbesondere endständigen, olefinisch ungesättigten Gruppe im Molekül; oligomere und/oder polymere Polymerisations-, Polykondensations- und/oder Polyadditionsprodukte; wasserunlösliche
20 Molekulargewichtsregler, insbesondere Mercaptane; aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische halogenierte und/oder nicht halogenierte Kohlenwasserstoffe; Alkanole und/oder Alkylamine mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; Organosilane und/oder -siloxane; pflanzliche, tierische, halbsynthetische und/oder synthetische
25 Öle; hydrophobe Farbstoffe. Weitere Beispiele geeigneter hydrophober Verbindungen bzw. Costabilisatoren sowie die Mengen, in denen sie vorteilhafterweise angewandt werden, sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 28 142 A 1, Seite 4, Zeilen 37 bis 59, bekannt.
30 Vorzugsweise enthält die Mischung der wesentlichen Ausgangsverbindungen noch übliche und bekannte Zusatzstoffe,

insbesondere Lichtschutzmittel, wie UV-Absorber und reversible Radikalfänger (HALS), und Katalysatoren der Polyaddition, wie organische Dialkylzinnverbindungen, insbesondere Dibutylzinndilaurat, in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen.

5

Vorzugsweise wird die Polyaddition bei einer Temperatur von 30 bis 150, bevorzugt 40 bis 120 und insbesondere 50 bis 100 °C durchgeführt. Bei Reaktionstemperaturen > 100 °C werden druckdichte Reaktoren angewandt. Beispiele geeigneter Reaktoren sind Rührkessel,

10 Rohrreaktoren, Schleifenreaktoren oder Taylorreaktoren, insbesondere Rührkessel.

Als Ausgangsverbindungen (A), (B) und (C) können alle Verbindungen verwendet werden, wie sie üblicherweise für die Herstellung von

15 Polyurethanen eingesetzt werden. Es ist ein außerordentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Primärdispersion und des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass so zahlreiche und leicht zugängliche Verbindungen angewandt werden können.

20 So werden die Polyisocyanate (A) vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus üblichen und bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aliphatisch-aromatischen, cycloaliphatisch-aromatischen, aliphatisch-cycloaliphatisch-aromatischen Polyisocyanaten, bevorzugt aliphatischen, cycloaliphatischen und 25 aliphatisch-cycloaliphatischen Polyisocyanaten, ausgewählt. Insbesondere handelt es sich bei den Polyisocyanaten (A) um Diisocyanate. Beispiele geeigneter Polyisocyanate (A) sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 4, Zeile 42, bis Spalte 5, Zeile 33, bekannt.

30 Die Polyole (B) werden vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus niedermolekularen Polyolen (B1) sowie oligomeren und polymeren

Polyolen (B2), insbesondere oligomeren und polymeren Polyolen (B2), ausgewählt. Vorzugsweise handelt es sich bei den Polyolen um Diole. Vorzugsweise weisen die niedermolekularen Polyole (B1) ein zahlenmittleres Molekulargewicht < 200 Dalton und die oligomeren und polymeren Polyole (B") ein zahlenmittleres Molekulargewicht > 200 Dalton auf. Bevorzugt ist das Molverhältnis von (B1) : (B2) > 1 : 10.

Beispiele geeigneter Polyole (B) sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 5, Zeile 35, bis Spalte 8, Zeile 35 und Spalte 15, Zeilen 13 bis 46, bekannt. Ganz besonders bevorzugt werden die Polyester-Polyole (B2), insbesondere die aliphatischen, cycloaliphatischen und aliphatisch-cycloaliphatischen Polyester-Polyole (B2).

Auch die Verbindungen (C) sind üblich und bekannt. Vorzugsweise werden die in den reaktiven funktionellen Gruppen der Verbindungen (C) vorhandenen mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen, ausgewählt. Insbesondere sind die Doppelbindungen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen („Doppelbindungen“).

Vorzugsweise liegen die Doppelbindungen in reaktiven funktionellen Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, 25 Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, vor. Insbesondere sind die reaktiven funktionellen Gruppen 30 Acrylatgruppen.

Vorzugsweise werden die in den Verbindungen (C) vorhandenen isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxylgruppen, Thiolgruppen sowie primären und sekundären Aminogruppen, ausgewählt. Insbesondere sind die isocyanatreaktiven 5 funktionellen Gruppen Hydroxylgruppen.

Besonders bevorzugt werden die Verbindungen (C) aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxyalkyl- und Hydroxycycloalkylacrylaten, ausgewählt. Beispiele geeigneter Verbindungen (C) dieser Art sind 2-Hydroxyethyl-, 2-10 und 3- Hydroxypropyl- und 4-Hydroxybutylacrylat und Cyclohexandimethanolmonoacrylat.

Außer den vorstehend beschriebenen wesentlichen Ausgangsprodukten können noch Verbindungen (D) verwendet werden, die von den 15 Verbindungen (B) und (C) verschieden sind und mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei und insbesondere zwei der vorstehend beschriebenen isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen enthalten. Die Verbindungen (D) können keine oder mindestens eine übliche und bekannte reaktive funktionelle Gruppe, die „mit sich selbst“ und/oder auch 20 noch mit anderen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen als Isocyanatgruppen, Vernetzungsreaktionen eingehen kann, enthalten. Beispiele geeigneter Gruppen dieser Art sind Carboxylgruppen, Epoxidgruppen oder Alkoxymethylengruppen. Zusätzlich zu diesen Gruppen oder anstelle von diesen können die Verbindungen (D), 25 mindestens eine hydrophile funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (potenziell) anionischen Gruppen, wie Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen, oder (potenziell) kationischen Gruppen, wie Aminogruppen, und nicht-ionischen hydrophilen funktionellen Gruppen, wie Polyalkylenoxidgruppen, insbesondere Polyethylenoxidgruppen, 30 enthalten.

Beispiele geeigneter Verbindungen (D) sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 9, Zeilen 36 bis 67, bekannt.

Vorzugsweise werden die Verbindungen (D) bei dem erfindungsgemäßen

5 Verfahren während der Polyaddition der wässrigen Phase zugesetzt. Werden beispielsweise Polyamine, insbesondere Diamine, (D) zugesetzt, können die in den Polymerpartikeln vorliegenden Polyurethane in dieser Weise kettenverlängert werden.

10 Vorzugsweise wird das Äquivalentverhältnis von freien Isocyanatgruppen in den Polyisocyanaten (A) zu der Summe der isocyanatreaktiven Gruppen in den Ausgangverbindungen (B) und (C) sowie gegebenenfalls (D) so gewählt, dass in den Polymerpartikeln keine freien Isocyanatgruppen mehr vorliegen. Bevorzugt ist daher das Äquivalentverhältnis < 1, insbesondere < 0,9. Allerdings sollte das Äquivalentverhältnis nicht so klein gewählt werden, dass nach der Beendigung der Polyaddition noch freie Ausgangsverbindungen (B) und (C) sowie gegebenenfalls (D) vorliegen.

15 In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform werden die Polymerpartikel der erfindungsgemäßen Primärdispersion vor, während und/oder nach, insbesondere nach, der Polyaddition mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, bestrahlt. Dadurch wird das zahlenmittlere und massenmittlere Molekulargewicht der Polyurethane in den Polymerpartikeln erhöht. Die Bestrahlung kann auch solange durchgeführt werden, bis die Polymerpartikel teilweise oder vollständig vernetzt sind und als vernetzte Mikropartikel vorliegen. Die vernetzten Mikropartikel sind noch mit aktinischer Strahlung härtbar, wenn sie noch eine gewisse Anzahl der vorstehend beschriebenen reaktiven

20 funktionellen Gruppen enthalten, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind.

25

30

Die erfindungsgemäße Primärdispersion weist zahlreiche besonderer Vorteile auf. So ist sie im wesentlichen oder völlig frei von organischen Lösemitteln. »Im wesentlichen freik« bedeutet, dass der Lösemittelgehalt < 5, vorzugsweise < 2 und insbesondere < 1 Gew.-% ist. »Völlig freik« bedeutet, dass der Lösemittelgehalt unterhalb Nachweisgrenzen der üblichen und bekannten Verfahren zur Analyse organischer Lösemittel liegt.

10 Die erfindungsgemäße Primärdispersion ist hervorragend als mit aktinischer Strahlung härtbarer Beschichtungsstoff und Klebstoff und mit aktinischer Strahlung härbare Dichtungsmasse geeignet. Außerdem eignet sie sich hervorragend für die Herstellung von mit aktinischer Strahlung oder Dual-Cure-härbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen, insbesondere Beschichtungsstoffen. Nicht zuletzt eignet sie sich hervorragend für die Herstellung von Folien und Formteilen, insbesondere optischen Formteilen.

20 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können als Klarlacke zur Herstellung von Klarlackierungen, insbesondere in farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, verwendet werden. Sie können aber auch als Füller oder farb- und/oder effektgebende Unidecklackierungen oder Basislackierungen verwendet werden. Zu diesem Zweck können ihnen übliche und bekannte farbgebende, optisch effektgebende, elektrisch leitfähige, magnetisch abschirmende, fluoreszierende, korrosionshemmende und/oder füllende Pigmente zugesetzt werden. Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffen können der erfindungsgemäßen Primärdispersion auch thermisch härbare Primärdispersionen auf der Basis von

25 Miniemulsionen, wie sie aus den Patentanmeldungen DE 199 59 927 A 1,

30

DE 199 59 928 A 1, DE 199 59 923 A 1 oder DE 100 05 819 A 1 bekannt sind, zugesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe erfordert

5 keine methodischen Besonderheiten, sondern es können die üblichen und bekannten Vorrichtungen und Verfahren angewandt werden. Beispiele geeigneter Verfahren sind Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen. Bevorzugt werden Spritzapplikationsverfahren angewandt.

10

Die applizierten Beschichtungsstoffe werden, gegebenenfalls nach dem Ablüften und dem Trocknen, in üblicher und bekannter Weise mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, gehärtet.

15

Vorzugsweise werden die pigmentierten Beschichtungsstoffe thermisch und mit aktinischer Strahlung und die nicht pigmentierten Beschichtungsstoffe mit aktinischer Strahlung gehärtet.

20 Für die thermische Härtung können übliche und bekannte Vorrichtungen, wie Umluftöfen oder Heizstrahler, verwendet werden.

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung können übliche und bekannte Lichtquellen, wie UV-Strahler, eingesetzt werden. Vorzugsweise wird bei

25 der Härtung mit aktinischer Strahlung eine Strahlendosis von 10^3 bis 4×10^4 , vorzugsweise 2×10^3 bis 3×10^4 , bevorzugt 3×10^3 bis $2,5 \times 10^4$ und insbesondere 5×10^3 bis 2×10^4 Jm^{-2} eingesetzt. Dabei liegt die Strahlenintensität bei 1×10^0 bis 3×10^5 , vorzugsweise 2×10^0 bis 2×10^5 , bevorzugt 3×10^0 bis $1,5 \times 10^5$ und insbesondere 5×10^0 bis $1,2 \times 10^5 \text{ Wm}^{-2}$.

30

Bevorzugt wird die Härtung mit aktinischer Strahlung unter einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre durchgeführt.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungen haben
5 hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften. Sie sind glatt und frei von Oberflächenstörungen, hochglänzend, brillant, hart, flexibel, kratzfest, chemikalienbeständig, wasserbeständig undwitterungsbeständig. Sie haften fest auf beschichteten und unbeschichteten Substraten aus Holz, Metall, Glas, Leder, Kunststoffen,
10 Keramik, Naturstein, Kunststein oder Papier sowie Verbunden dieser Materialien.

Die erfindungsgemäßen Klebschichten haben auch unter extremen Bedingungen eine dauerhaft hohe Klebkraft. Die erfindungsgemäßen Dichtungen dichten Substrate der vorstehend genannten Art dauerhaft auch gegen aggressive Stoffe ab. Die erfindungsgemäßen Folien von Formteilen weisen ein Eigenschaftsprofil auf, dass demjenigen der erfindungsgemäßen Beschichtungen in vollem Umfang entspricht.

20 Beispiel

Die Herstellung einer mit UV-Strahlung härtbaren, wässrigen Primärdispersion

25 In einem Edelstahlreaktor wurden

- 12,33 Gewichtsteile Tetramethylxylylidendiisocyanat (TMXDI ® der Firma CYTEC),

30 - 0,545 Gewichtsteile Irgacure ® 184 (handelsüblicher Fotoinitiator),

0,44 Gewichtsteile Tinuvin ® 400 (handelsüblicher UV-Absorber der Firma Ciba Specialty Chemicals, 85prozentig in Methoxy-2-propanol),

5

0,364 Tinuvin ® 292 (handelsüblicher UV-Absorber der Firma Ciba Specialty Chemicals),

10

0,182 Gewichtsteile 4-Hydroxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (HALS),

15

18,28 Gewichtsteile eines Polyesters aus, bezogen auf den Polyester, 41,906 Gew.-% Hexahydrophthalsäureanhydrid, 13,951 Gew.-% Hexandiol und 44,144 Gew.-% Ethylbutylpropandiol; Kennzahlen: Hydroxylzahl: 153,7 mg KOH/g; Säurezahl: 10,7 mg KOH/g; zahlenmittleres Molekulargewicht 682 Dalton,

20

7,27 Gewichtsteile Hydroxybutylacrylat und

0,018 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat

eingewogen, miteinander vermischt und homogenisiert.

25 In einem separaten Behälter wurden 55,207 Gewichtsteile deionisiertes Wasser, 5,106 Gewichtsteile des handelsüblichen Emulgators Abex® EP 110 der Firma Rhone Poulenc Surfactants & Specialties und 0,159 Gewichtsteile des handelsüblichen Entschäumers Agitan ® 281 miteinander vermischt und homogenisiert.

30

Die wässrige Emulgator-Entschäumer-Lösung wurde unter Röhren zu der organischen Mischung hinzugegeben. Die resultierende Mischung wurde mit einem Ultraturrax der 30 Sekunden bei 10.000 U/min homogenisiert.

Die resultierende Suspensionen wurde anschließend durch 5minütiges

5 Dispergieren mittels eines Düsenstrahlhomogenisators der Firma Wagner bei einem Druck von 180 bar in eine Miniemulsion (z-mittlere Teilchengröße: 200 nm; gemessen mit einem PCS Malvern Zetasizer 1000) überführt. Die Miniemulsion wurde solange bei 80 °C gerührt, bis der theoretische Festkörpergehalt von 40 Gew.-% erreicht war.

10

Die Miniemulsion oder Primärdispersion war lagerstabil. Sie konnte als solche als UV-härbarer Beschichtungsstoff und Klebstoff sowie als UV-härtbare Dichtungsmasse verwendet werden. Als Beschichtungsstoff lieferte sie nach der Applikation auf Substrate harte, kratzfeste, flexible,

15 chemikalienbeständige und witterungsbeständige Klarlackierungen. Sie konnte aber auch zur Herstellung von thermisch und mit aktinischer Strahlung härbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen verwendet werden. Zu diesem Zweck wurde die

20 Miniemulsion mit üblichen und bekannten Dispersionen von thermisch härbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen vermischt. Wegen ihrer vorteilhaften Eigenschaften konnte die Miniemulsion auch sehr gut für die Herstellung von Folien, insbesondere Lackfolien, und Formteilen verwendet werden. Da die Miniemulsion im wesentlichen von organischen Lösemitteln frei war, mussten bei ihrer

25 Herstellung, Applikationen und Härtung keine besonderen Sicherheitsmaßnahmen, wie die Absaugung flüchtiger organischen Lösemittel oder die Ableitung statischer Elektrizität, getroffen werden.

Patentansprüche

1. Mit aktinischer Strahlung härtbare, wässrige Primärdispersion, enthaltend flüssige und/oder feste, emulgierte und/oder dispergierte Polymerpartikel eines z-mittleren Teilchendurchmessers ≤ 500 nm, herstellbar durch Polyaddition in einer Mikro- und/oder Miniemulsion von zumindest
 - (A) mindestens einem Polyisocyanat,
 - (B) mindestens einem Polyol und
 - (C) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mit mindestens einer reaktiven funktionellen Gruppe, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung.
2. Primärdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen z-mittleren Teilchendurchmesser ≥ 50 nm aufweist.
3. Primärdispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen z-mittleren Teilchendurchmesser ≤ 400 nm aufweist.
- 25 4. Primärdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen z-mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 350 nm aufweist.
5. Primärdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisocyanate (A) Diisocyanate sind.
30

6. Primärdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisocyanate (A) aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aliphatisch-aromatischen, 5 cycloaliphatisch-aromatischen, aliphatisch-cycloaliphatisch-aromatischen Polyisocyanaten, ausgewählt werden.
7. Primärdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyoile (B) aus der Gruppe, bestehend 10 aus niedermolekularen Polyolen (B1), sowie oligomeren und polymeren Polyolen (B2), ausgewählt sind.
8. Primärdispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die niedermolekularen Polyoile (B1) ein zahlenmittleres Molekulargewicht < 200 Dalton und die oligomeren und polymeren Polyoile (B2) ein zahlenmittleres Molekulargewicht > 200 haben. 15
9. Primärdispersion nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von (B1) : (B2) > 1 : 10 ist. 20
10. Primärdispersion nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyoile (B2) Polyester-Polyole sind.
11. Primärdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch 25 gekennzeichnet, dass die in den reaktiven funktionellen Gruppen der Verbindungen (C) vorhandenen mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen aus der Gruppe, bestehend aus aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen 30 oder -Doppelbindungen, ausgewählt sind.

12. Primärdispersion nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Doppelbindungen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen („Doppelbindungen“) sind.
5
13. Primärdispersion nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Doppelbindungen in reaktiven funktionellen Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-,
10 Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, vorliegen.
15
14. Primärdispersion nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktiven funktionellen Gruppen Acrylatgruppen sind.
15
15. Primärdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Verbindungen (C) vorhandenen isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxylgruppen, Thiolgruppen sowie primären und sekundären Aminogruppen, ausgewählt sind.
20
16. Primärdispersion nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen Hydroxylgruppen sind.
25
17. Primärdispersion nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen (C) aus der Gruppe,
30

bestehend aus Hydroxyalkyl- und Hydroxycycloalkylacrylaten, ausgewählt sind.

18. Primärdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch
5 gekennzeichnet, dass ihre Polymerpartikel unter Verwendung von

(D) mindestens einer von (B) und (C) verschiedenen Verbindung mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe

10 herstellbar sind.

19. Primärdispersion nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Verbindungen (D) vorhandenen isocyanatreaktiven 15 funktionellen Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxylgruppen, Thiolgruppen sowie primären und sekundären Aminogruppen, ausgewählt sind.

20. Primärdispersion nach Anspruch 18 oder 19, dadurch
20 gekennzeichnet, dass die Verbindungen (D) keine oder mindestens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus reaktiven funktionellen Gruppen, die „mit sich selbst“ und/oder mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen Reaktionen eingehen können, sowie hydrophilen funktionellen Gruppen, enthalten.

21. Primärdispersion nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophilen funktionellen Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus (potenziell) anionischen oder (potenziell) kationischen Gruppen 30 und nicht-ionischen hydrophilen funktionellen Gruppen, ausgewählt sind.

22. Primärdispersion nach einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Zugabe mindestens einer Verbindung (D) während der Polyaddition zur wässrigen Phase herstellbar ist.

5

23. Primärdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Bestrahlen der Polymerpartikel mit aktinischer Strahlung vor, während und/oder nach der Polyaddition herstellbar ist

10

24. Primärdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Festkörpergehalt von 5 bis 70 Gew.-% hat.

15

25. Verfahren zur Herstellung von mit aktinischer Strahlung härtbaren, wässrigen Primärdispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24, enthaltend flüssige und/oder feste, emulgierte und/oder dispergierte Polymerpartikel eines z-mittleren Teilchendurchmessers ≤ 500 nm, dadurch gekennzeichnet, dass man

20

(1) eine Mikro- oder Miniemulsion aus zumindest

25

(A) mindestens einem Polyisocyanat,

(B) mindestens einem Polyol und

30

(C) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mit mindestens einer reaktiven funktionellen Gruppe,

enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung,

herstellt und

5

(2) durch Polyaddition polymerisiert.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mikro- oder Miniemulsion unter Verwendung von

10

(D) mindestens einer von (B) und (C) verschiedenen Verbindung mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe

15

herstellt.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (D) während der Polyaddition der wässrigen Phase zugesetzt wird.

20

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Mini- oder Mikroemulsion vor, während und/oder nach der Polyaddition mit aktinischer Strahlung bestrahlt wird.

25

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyaddition bei einer Temperatur von 30 bis 150 °C durchgeführt wird.

30

30. Verwendung der Primärdispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24 und der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche

5

25 oder 29 hergestellten Primärdispersionen als mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, zur Herstellung von mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen und zur Herstellung von Folien und Formteilen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/02853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7	C09J151/00	C08G18/08	C08G18/42	C08L51/00	C09D151/08
	C08F283/00	C08G18/12	C08G18/66	C08L51/08	C09D175/14
	C08F290/14	C08G18/67	C09D151/00	C09J151/08	C08G18/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09J C08G C08L C09D C08F C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 32729 A (ANGERMUELLER HARALD ; WEGNER EGON (DE); BASF COATINGS AG (DE); SCHW) 10 May 2001 (2001-05-10) page 6, line 14 -page 12, line 14 abstract; claims 1-20; examples 1-3 ---	1-30
X	EP 0 835 889 A (ASAHI CHEMICAL IND) 15 April 1998 (1998-04-15) page 2, line 50 -page 3, line 54 abstract; claims 1-15; examples 1-31 ---	1-30
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 08, 29 September 1995 (1995-09-29) & JP 07 138515 A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD), 30 May 1995 (1995-05-30) abstract ---	1-30 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the International search report

20 May 2003

27/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

G1omm, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 03/02853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	
IPC 7	C08G18/62 C08G18/79 C08G18/70 C08G18/78 C08F299/06
	C08G18/81 C09D133/14 C09D151/06 C03C25/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 200 463 A (FLAKUS WERNER) 6 April 1993 (1993-04-06) column 2, line 65 -column 6, line 19 abstract; claims 1-11; examples 1-6 -----	1-30
X	US 5 227 422 A (ENDO MITSUGU ET AL) 13 July 1993 (1993-07-13) column 1, line 56 -column 9, line 30 abstract; claims 1,2; examples 1-9 -----	1-30
X	US 4 542 065 A (GAA PETER C) 17 September 1985 (1985-09-17) column 3, line 14 -column 4, line 57 abstract; claims 1-33; examples 1,2 -----	1-30

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

20 May 2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

G1omm, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02853

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0132729	A 10-05-2001	AU BR CA WO EP	1022901 A 0015356 A 2389332 A1 0132729 A1 1226195 A1	14-05-2001 22-10-2002 10-05-2001 10-05-2001 31-07-2002
EP 0835889	A 15-04-1998	AT AU DE EP KR US CN WO JP JP TW	229044 T 6242696 A 69625203 D1 0835889 A1 242360 B1 5852111 A 1183791 A ,B 9702303 A1 9328654 A 9071720 A 438869 B	15-12-2002 05-02-1997 16-01-2003 15-04-1998 01-02-2000 22-12-1998 03-06-1998 23-01-1997 22-12-1997 18-03-1997 07-06-2001
JP 07138515	A 30-05-1995	JP	2923187 B2	26-07-1999
US 5200463	A 06-04-1993	DE AT DE EP ES JP	4110821 A1 125832 T 59203072 D1 0507053 A2 2076570 T3 5222145 A	08-10-1992 15-08-1995 07-09-1995 07-10-1992 01-11-1995 31-08-1993
US 5227422	A 13-07-1993	JP JP DE GB US	3094109 B2 4103680 A 4127680 A1 2247683 A ,B 5281655 A	03-10-2000 06-04-1992 27-02-1992 11-03-1992 25-01-1994
US 4542065	A 17-09-1985	CA DE EP JP JP JP	1254086 A1 3583700 D1 0162421 A2 1835383 C 5045533 B 60255650 A	16-05-1989 12-09-1991 27-11-1985 11-04-1994 09-07-1993 17-12-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02853

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 7	C09J151/00	C08G18/08	C08G18/42	C08L51/00	C09D151/08
	C08F283/00	C08G18/12	C08G18/66	C08L51/08	C09D175/14
	C08F290/14	C08G18/67	C09D151/00	C09J151/08	C08G18/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüflustoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09J C08G C08L C09D C08F C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüflustoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 32729 A (ANGERMUELLER HARALD ; WEGNER EGON (DE); BASF COATINGS AG (DE); SCHW) 10. Mai 2001 (2001-05-10) Seite 6, Zeile 14 -Seite 12, Zeile 14 Zusammenfassung; Ansprüche 1-20; Beispiele 1-3 ---	1-30
X	EP 0 835 889 A (ASAHI CHEMICAL IND) 15. April 1998 (1998-04-15) Seite 2, Zeile 50 -Seite 3, Zeile 54 Zusammenfassung; Ansprüche 1-15; Beispiele 1-31 ---	1-30 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussistung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

20. Mai 2003

27/05/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensleiter

Glomm, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/02853

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 7	C08G18/62	C08G18/79	C08G18/70	C08G18/78	C08F299/06
	C08G18/81	C09D133/14	C09D151/06	C03C25/32	
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE					
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)					
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 08, 29. September 1995 (1995-09-29) & JP 07 138515 A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD), 30. Mai 1995 (1995-05-30) Zusammenfassung				1-30
X	US 5 200 463 A (FLAKUS WERNER) 6. April 1993 (1993-04-06) Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 6, Zeile 19 Zusammenfassung; Ansprüche 1-11; Beispiele 1-6				1-30
X	US 5 227 422 A (ENDO MITSUGU ET AL) 13. Juli 1993 (1993-07-13) Spalte 1, Zeile 56 - Spalte 9, Zeile 30 Zusammenfassung; Ansprüche 1,2; Beispiele 1-9				1-30
					-/-
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen				<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <ul style="list-style-type: none"> *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die gezeigt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist</p> <p>*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>					
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
20. Mai 2003					
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde			Bevollmächtigter Bediensteter		
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Glomm, B		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02853

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 542 065 A (GAA PETER C) 17. September 1985 (1985-09-17) Spalte 3, Zeile 14 - Spalte 4, Zeile 57 Zusammenfassung; Ansprüche 1-33; Beispiele 1,2 -----	1-30

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02853

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0132729	A	10-05-2001	AU BR CA WO EP	1022901 A 0015356 A 2389332 A1 0132729 A1 1226195 A1	14-05-2001 22-10-2002 10-05-2001 10-05-2001 31-07-2002
EP 0835889	A	15-04-1998	AT AU DE EP KR US CN WO JP JP TW	229044 T 6242696 A 69625203 D1 0835889 A1 242360 B1 5852111 A 1183791 A ,B 9702303 A1 9328654 A 9071720 A 438869 B	15-12-2002 05-02-1997 16-01-2003 15-04-1998 01-02-2000 22-12-1998 03-06-1998 23-01-1997 22-12-1997 18-03-1997 07-06-2001
JP 07138515	A	30-05-1995	JP	2923187 B2	26-07-1999
US 5200463	A	06-04-1993	DE AT DE EP ES JP	4110821 A1 125832 T 59203072 D1 0507053 A2 2076570 T3 5222145 A	08-10-1992 15-08-1995 07-09-1995 07-10-1992 01-11-1995 31-08-1993
US 5227422	A	13-07-1993	JP JP DE GB US	3094109 B2 4103680 A 4127680 A1 2247683 A ,B 5281655 A	03-10-2000 06-04-1992 27-02-1992 11-03-1992 25-01-1994
US 4542065	A	17-09-1985	CA DE EP JP JP JP	1254086 A1 3583700 D1 0162421 A2 1835383 C 5045533 B 60255650 A	16-05-1989 12-09-1991 27-11-1985 11-04-1994 09-07-1993 17-12-1985